

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Hisayuki KUWAHARA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed February 9, 2004 : Attorney Docket No. 2004_0197A

LOW-TEMPERATURE CURABLE EPOXY
RESIN CURING AGENT AND EPOXY
RESIN COMPOSITION

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-035487, filed February 13, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hisayuki KUWAHARA et al.

By 
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
February 9, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 5 4 8 7
Application Number:

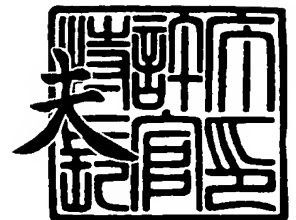
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 5 4 8 7]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 7 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-056

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C211/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 桑原 久征

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 越後 雅敏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 小山 剛司

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

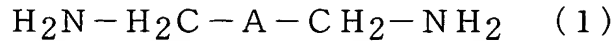
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低温硬化型エポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 式の脂肪族ジアミンとスチレンとの反応により得られるポリアミノ化合物、および硬化促進剤からなるエポキシ樹脂硬化剤。



(A はフェニレン基またはシクロヘキシレン基を示す。)

【請求項 2】 硬化促進剤が分子内にカルボキシル基および／または水酸基を持つ請求項 1 記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 3】 硬化促進剤がサリチル酸である請求項 1 記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 4】 請求項 1 記載のエポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

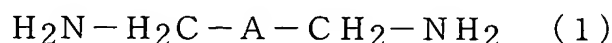
本発明はポリアミノ化合物と硬化促進剤を含む低温硬化型エポキシ樹脂硬化剤に関する。具体的には、自動車用電着塗料、船舶・橋梁・陸海上鉄構造物用重防食塗料、飲料用缶の内面塗装用塗料などの塗料用途、積層板、半導体封止材、絶縁粉体塗料、コイル含浸として家電製品、通信機器、自動車・航空機の制御系などに用いられる電気・電子用途、橋梁の耐震補強、コンクリート構造物のライニング・補強・補修、建築物の床材、上下水道設備のライニング、排水・透水舗装などの土木・建築用途、車両・航空機用などの接着剤用途、航空機、産業資材、スポーツ用品などの複合材料用途などのきわめて広い分野で利用されているエポキシ樹脂の硬化剤として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】

脂肪族、脂環族アミノ化合物がエポキシ樹脂硬化剤あるいはその原料として用いられていることは広く知られている。脂肪族アミノ化合物の中で、(1)式の脂肪族ジアミンを原料とする硬化剤を使用すると、低温での硬化が速く、耐薬品性に優れた硬化物を与えるなどの特徴が得られる。しかしその一方で、(1)式の脂肪族ジアミンは、大気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収してカルバミン酸塩を生成しやすいために、硬化剤として使用したエポキシ樹脂塗膜に白化現象やべたつきを発生させるという欠点がある。

【0003】



(Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基を示す。)

【0004】

そのため(1)式の脂肪族ジアミンは、無変性のままでエポキシ樹脂硬化剤として使用されることは少なく、種々の変性を行って使用されている。代表的な変性方法としては、カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、エポキシ化合物との反応による変性、アルデヒド化合物とフェノール化合物とのマンニッヒ反応による変性、アクリル化合物とのマイケル付加反応による変性、などが挙げられる。

【0005】

種々の変性の中で、アミノ化合物とアルデヒド化合物とフェノール化合物との変性によるマンニッヒ反応生成物は硬化速度が速いという特徴を持つ。またこの中でも、(1)式の脂肪族ジアミンのマンニッヒ反応生成物は、硬化速度が速いという特徴を生かして、低温硬化性を要求される分野におけるエポキシ樹脂硬化剤として広く用いられている(非特許文献1参照)。

【0006】

一般に硬化剤の粘度は、作業性の観点から低粘度であることが好ましい。マンニッヒ反応生成物はアミノ化合物とアルデヒド化合物とフェノール化合物の変性物であるため、アミノ化合物に対するアルデヒド化合物の反応モル比を減少させるか、またはアミノ化合物に対するフェノール化合物の反応モル比を増大させることにより、低粘度のマンニッヒ反応生成物を得ることができる。しかし、この

ような変性を行った低粘度のマンニツヒ反応生成物には、未反応のフェノール化合物が比較的多く残存する。現在、マンニツヒ反応生成物の原料フェノール化合物の中では、フェノールが一般的に用いられているが、フェノールは劇物に指定されており、また変異原性も確認されていることから、マンニツヒ反応生成物中に未反応のフェノールが残存することは好ましくないと考えられるようになり、近年フェノールを使用しない傾向が強まっている。

【 0 0 0 7 】

また、マンニツヒ反応生成物中に残存している未反応フェノール量を減少させるために、アミノ化合物に対するアルデヒド化合物の反応モル比を増大させるか、またはアミノ化合物に対するフェノール化合物の反応モル比を減少させる方法が考えられる。しかし、この方法によって生成されるマンニツヒ反応生成物は粘度が高くなる。粘度の高いマンニツヒ反応生成物を硬化剤、あるいはその原料として用いる場合には、作業性を改善するため、溶剤で希釈することが必要となる。近年、塗料用エポキシ樹脂に使用される硬化剤は、地球環境の汚染防止の観点から溶剤を使用しない傾向が強まってきており、無溶剤系での使用が可能なエポキシ樹脂硬化剤が求められている。

【 0 0 0 8 】

また、エポキシ樹脂硬化剤として、メタキシレンジアミン等を変性したアミノ化合物が紹介されており、該アミノ化合物は、比較的 low 粘度であることが開示されている（特許文献 1 参照）。しかし、この文献記載の化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合、常温で長いポットライフを示すことが例示されており、低温条件では硬化が進行しないと考えられる。

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】

垣内弘編著 「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」（株）CMC、1994 年 5 月 31 日 88 頁

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 6 1 0 7 6 号公報（3 - 5 頁）

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

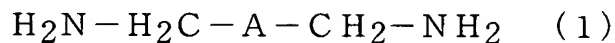
本発明の目的はアミノ化合物を用いたエポキシ樹脂硬化剤において、フェノールや溶剤のような、環境に有害な物質を化合物中に残存成分として含有することなく、粘度が低く、低温で良好な硬化性、および良好な塗膜外観を示すエポキシ樹脂硬化剤を提供することである。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、鋭意検討した結果、(1)式の脂肪族ジアミンとスチレンとの付加反応により得られるポリアミノ化合物および硬化促進剤を含むエポキシ樹脂硬化剤を使用すると、得られたエポキシ樹脂組成物は低温で良好な硬化性を有すると共に、良好な塗膜外観を有することを見出して本発明に至った。

【0012】

即ち本発明は、(1)式の脂肪族ジアミンとスチレンとの反応により得られるポリアミノ化合物、および硬化促進剤からなるエポキシ樹脂硬化剤に関するものである。

【0013】

(Aはフェニレン基またはシクロヘキシレン基を示す。)

【0014】**【発明の実施の形態】**

本発明における(1)式の脂肪族ジアミンとしては、オルソキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等があげられる。この中で、特に好ましいのはメタキシリレンジアミンおよび1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンである。

【0015】

本発明におけるポリアミノ化合物は、(1)式の脂肪族ジアミンとスチレンの付加反応によって得られ、互いに側鎖基の構成が異なる各付加物の混合物からな

るポリアミノ化合物を主成分として含むものであり、該ポリアミノ化合物の他には未反応の(1)式の脂肪族ジアミン等が含まれる。また、(1)式の脂肪族ジアミンの含有量は2重量%未満であることが好ましい。該脂肪族ジアミンの含有量を2重量%未満とすることにより、エポキシ樹脂組成物が大気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収して生成するカルバミン酸塩や炭酸塩の量を減少させ、塗膜の白化現象や粘着現象による塗膜外観の低下を抑制することができる。

【0016】

本発明において、(1)式の脂肪族ジアミンとスチレンとの反応生成物を合成する際には、強塩基性を呈する触媒を使用することが望ましい。例えば、アルカリ金属、アルカリ金属アミド、アルキル化アルカリ金属、などがあるが、好ましくはアルカリ金属アミド(一般式 $MNR R'$: Mはアルカリ金属、Nは窒素、RおよびR'は各々独立して水素またはアルキル基である)であり、特にリチウムアミド($LiNH_2$)が好ましい。また、反応終了後に得られる反応液中には、反応生成物と強塩基性の触媒が含まれるが、この触媒は塩酸、塩化水素ガス、酢酸などの酸、メタノール、エタノール等のアルコール、あるいは水等を加えて除去容易な塩に変えてから、ろ過することも可能である。

【0017】

本発明に使用されるポリアミノ化合物に、(1)式の脂肪族ジアミンが2重量%以上含有される場合は、通常知られる方法によってこれを除くことができ、その方法は特に限定されないが、抽出による除去が容易で好ましい。抽出に用いる溶媒は(1)式の脂肪族ジアミンが容易に溶解し、MXDAとスチレンとの反応生成物が溶解しない溶媒であれば特に限定されないが、好ましいのは水である。

【0018】

本発明に用いられる硬化促進剤としては、トリエチルアミン等に代表されるようなアミン系の硬化促進剤、フェノールやベンジルアルコールに代表されるような水酸基を持つ硬化促進剤、蟻酸に代表されるようなカルボキシル基を持つ硬化促進剤があげられる。この中で特に好適に用いられるのは水酸基、またはカルボキシル基を分子内に持つ硬化促進剤である。

【0019】

本発明に用いられる硬化促進剤には、先に挙げた官能基の 2 種類以上を分子内に持つ、トリエタノールアミンや乳酸に代表されるような化合物を用いることもできるが、水酸基およびカルボキシル基を分子内に持つ硬化促進剤が好ましい。この中で、特にサリチル酸が好適に用いられる。

【 0 0 2 0 】

硬化促進剤の添加量は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の性能が損なわれない範囲であれば特に限定されないが、ポリアミノ化合物および硬化促進剤の合計の中で好ましくは 1 ～ 2 0 重量%、さらに好ましくは 4 ～ 1 5 重量%である。硬化促進剤の添加量が 1 重量%未満の場合には、低温条件下での該硬化剤とエポキシ樹脂との反応が十分進行せず、また、添加量が 2 0 重量%を超える場合には、得られるエポキシ樹脂組成物の性能が低下する。

【 0 0 2 1 】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、単独で使用してもよいし、他のポリアミン系エポキシ樹脂硬化剤と混合して使用してもよい。この場合、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の混合量は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤および他のポリアミン系エポキシ樹脂硬化剤の合計の中で通常 2 0 重量%以上、さらに好ましくは 3 0 重量%以上である。本発明のエポキシ樹脂硬化剤が 2 0 重量%未満である場合、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の特徴が損なわれる場合があり好ましくない。

【 0 0 2 2 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と前述のエポキシ樹脂硬化剤を含むものである。本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤に含まれるアミノ基由来の活性水素と反応するグリシジル基を持つエポキシ樹脂であれば、特に限定されないが、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂またはビスフェノール F 型エポキシ樹脂またはこれらの混合物を主成分とするものが好適に用いられる。さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には充填剤、可塑剤などの改質成分、反応性または非反応性の希釈剤、揺変剤などの流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤などの成分やハジキ防止剤、ダレ止め、剤、流展剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの添加剤を用途に応じて用いることができる。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、公知の方法で硬化させ、エポキシ樹脂硬化物とすることができる。硬化条件は用途に応じて適宜選択され、特に限定されないが、本エポキシ樹脂組成物は15～30℃の常温条件だけではなく、0～15℃の低温条件において硬化させたときにも優れた硬化性、塗膜表面性を示す。

【0024】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。なお、エポキシ樹脂塗膜性能の評価は、以下の方法にて行なった。

＜エポキシ樹脂塗膜性能評価＞

エポキシ樹脂組成物を、5℃、80%RHの条件下で、鋼板に200μmの厚みで塗装した。

外観：7日後の塗膜外観（光沢、透明性、平滑性）を目視で評価し、乾燥性（16時間後、1、4、7日後）は指触により評価した。

耐水性：16時間後、1、4および7日後の塗膜上に水滴を滴下し、1日放置後の塗膜の変化を目視にて評価した。

評価方法：4段階で評価

◎：優秀、○：良好 △：やや不良 ×：不良

【0025】

合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗、およびコンデンサーを備えた内容積2リットルの丸底フラスコに、メタキシリレンジアミン（MXDA；三菱ガス化学（株）製）817.2g（6.0モル）とリチウムアミド（メルク（株）製試薬）2.9g（0.13モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。昇温後スチレン（和光純薬工業（株）製、試薬特級）625.2g（6.0モル）を2時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で1時間保った。その後、80℃の蒸留水618.2gを添加し、15分攪拌後5分間静置した。フラスコ内の2層に分離した液の上層を除去し、さらに同量の80℃の蒸留水を

加えて、同様の操作を行なった。この操作を7回繰り返した後、下層に溶解した蒸留水を減圧留去によって除去し、ポリアミノ化合物A、1115.2gを得た。ポリアミノ化合物A中の未反応MXDA含有量は0.7重量%であり、粘度は66 mPa・s/25℃であった。

【0026】

合成例2

実施例1と同様のフラスコにイソホロンジアミン（以下、IPDAと略する。）681.2g（4.0モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながら、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート828、エポキシ当量：186 g/eq、以下、DGEBAと略する。）186.0g（0.5モル）を2時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃に昇温して2時間反応を行い、IPDAのDGEBA付加物860.1gを得た。IPDAのDGEBA付加物（ポリアミノ化合物B）の粘度は2865 mPa・s/25℃、活性水素当量は58であった。

【0027】

実施例1

240ml ガラス製マヨネーズ瓶に、合成例1で得られたポリアミノ化合物Aを190g秤取り、これにサリチル酸10gを添加して、60℃で3時間攪拌し、エポキシ樹脂硬化剤A、200gを得た。エポキシ樹脂硬化剤Aの粘度は171 mPa・s/25℃であった。得られたエポキシ樹脂硬化剤を用い、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート801、エポキシ当量：186 g/eq、）と配合し、5℃、80%RHの条件下で硬化させてエポキシ樹脂硬化塗膜を作成し性能評価を行なった。評価結果を表1に示す。

【0028】

実施例2

240ml ガラス製マヨネーズ瓶に、合成例1で得られたポリアミノ化合物Aを180g秤取り、これにサリチル酸20gを添加して、60℃で3時間攪拌し

、エポキシ樹脂硬化剤B、200 gを得た。エポキシ樹脂硬化剤Bの粘度は $537 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ であった。得られたエポキシ樹脂硬化剤を用い、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート801、エポキシ当量： $186 \text{ g} / \text{eq}$ 、）と配合し、 5°C 、80%RHの条件下で硬化させてエポキシ樹脂硬化塗膜を作成し性能評価を行なった。評価結果を表1に示す。

【0029】

比較例1

合成例1で得られたポリアミノ化合物Aをエポキシ樹脂硬化剤Cとしてそのまま用いた。エポキシ樹脂硬化剤Cを用い、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート801、エポキシ当量： $186 \text{ g} / \text{eq}$ 、）と配合し、 5°C 、80%RHの条件下で硬化させてエポキシ樹脂硬化塗膜を作成し性能評価を行なった。評価結果を表2に示す。

【0030】

比較例2

240 ml ガラス製マヨネーズ瓶に、合成例1で得られたポリアミノ化合物Aを190 g 秤取り、これにジエタノールアミン10 gを添加して、 60°C で3時間攪拌し、エポキシ樹脂硬化剤D、200 gを得た。エポキシ樹脂硬化剤Dの粘度は $102 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ であった。得られたエポキシ樹脂硬化剤を用い、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート801、エポキシ当量： $186 \text{ g} / \text{eq}$ 、）と配合し、 5°C 、80%RHの条件下で硬化させてエポキシ樹脂硬化塗膜を作成し性能評価を行なった。評価結果を表2に示す。

【0031】

比較例3

240 ml ガラス製マヨネーズ瓶に、合成例2で得られたポリアミノ化合物Bを170 g 秤取り、これにサリチル酸10 gとベンジルアルコール20 gを添加して、 60°C で3時間攪拌し、エポキシ樹脂硬化剤E、200 gを得た。エポキシ樹脂硬化剤Eの粘度は $3250 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ であった。得られたエポキ

シ樹脂硬化剤を用い、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート 801、エポキシ当量：186 g/e q、）と配合し、5℃、80%RH の条件下で硬化させてエポキシ樹脂硬化塗膜を作成し性能評価を行なった。評価結果を表 2 に示す。

【0032】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2
エポキシ樹脂組成物 (g)		
エピコート 801	100	100
エポキシ樹脂硬化剤 A	50	
エポキシ樹脂硬化剤 B		53
硬化塗膜性能		
外観		
光沢	◎	◎
透明性	◎	◎
平滑性	◎	◎
指触乾燥性 (16時間/1/4/7日)	△/◎/◎/◎	○/◎/◎/◎
耐水性 (16時間/1/4/7日)	△/○/◎/◎	○/◎/◎/◎

【0033】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ樹脂組成物 (g)			
エポキシ樹脂 801	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤 C	48		
エポキシ樹脂硬化剤 D		48	
エポキシ樹脂硬化剤 E			32
硬化塗膜性能			
外観			
光沢	◎	◎	△
透明性	◎	△	△
平滑性	◎	◎	△
指触乾燥性 (16時間/1/4/7日)	×/×/◎/◎	×/△/◎/◎	×/○/◎/◎
耐水性 (16時間/1/4/7日)	×/△/◎/◎	×/×/○/◎	×/△/○/○

【0034】

【発明の効果】

以上の実施例から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、フェノールや溶剤などの環境に有害な物質を含有することなく、粘度が低く、該エポキシ樹脂硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物は、低温で良好な硬化性、および良好な塗膜外観等の性能を示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フェノールや溶剤のような、環境に有害な物質を化合物中に残存成分として含有することなく、粘度が低く、低温で良好な硬化性、および良好な塗膜外観を示すエポキシ樹脂硬化剤を提供する。

【解決手段】 特定の脂肪族ジアミンとスチレンとの反応により得られるポリアミノ化合物、および硬化促進剤からなるエポキシ樹脂硬化剤。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 5 4 8 7
受付番号	5 0 3 0 0 2 3 1 4 3 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 5 4 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
 氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
 氏 名 三菱瓦斯化学株式会社